

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-168807

(43)公開日 平成6年(1994)6月14日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 F 1/053				
C 2 2 C 38/00	3 0 3 D		H 0 1 F 1/ 04	A

審査請求 未請求 請求項の数3(全 9 頁)

(21)出願番号	特願平4-320881	(71)出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日	平成4年(1992)11月30日	(72)発明者	今岡 伸嘉 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
		(72)発明者	鈴木 淑男 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 森 哲也 (外2名)

(54)【発明の名称】 磁性材料とその製造方法

(57)【要約】

【目的】高い磁気特性と優れた耐酸化性を併せ持つ希土類-Fe-M-N系磁性材料を提供する。

【構成】各成分元素の含有率が特定されたR(Yを含む希土類元素)-Fe-M(Cuおよび/またはIn)-N系物質からなり、その主相は、R、Fe、Nを主成分とする菱面体晶または六方晶の多結晶であり、結晶粒間の平均距離が0.01~3μmであって、結晶粒間にM成分を主体とする相が存在している微細構造を有するものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $R_w Fe_x My N_z$ で表される物質からなり、(但し、RはYを含む希土類元素から選ばれた少なくとも一種の元素、MはCuおよびInから選ばれた少なくとも一種の元素であり、w、x、y、zは各成分元素の原子百分率を示し、下記(1)～(4)式を同時に満たす。)

$$3 \leq w \leq 20 \quad \cdots (1)$$

$$25 \leq x \leq 93.95 \quad \cdots (2)$$

$$0.05 \leq y \leq 50 \quad \cdots (3)$$

$$3 \leq z \leq 30 \quad \cdots (4)$$

主相が前記R、Fe、及びNを主成分とする菱面体晶又は六方晶の多結晶であるとともに、結晶粒間の平均距離が0.01～3μmであって、結晶粒間に前記M成分を主体とする相が存在している微構造を有することを特徴とする磁性材料。

【請求項2】 前記Fe成分の0.01～50原子%をCoで置換したことを有することを特徴とする請求項1記載の磁性材料。

【請求項3】 一般式 $R_w/(100-z)Fe_x/(100-z)M_y/(100-z)$ で表され、(但し、RはYを含む希土類元素から選ばれた少なくとも一種の元素、MはCuおよびInから選ばれた少なくとも一種の元素であり、w、x、yは各成分元素の原子百分率を示し、zは後から添加されるNの含有量〔原子百分率〕を示し、w、x、y、zは下記(1)～(4)式を同時に満たす。)

$$3 \leq w \leq 20 \quad \cdots (1)$$

$$25 \leq x \leq 93.95 \quad \cdots (2)$$

$$0.05 \leq y \leq 50 \quad \cdots (3)$$

$$3 \leq z \leq 30 \quad \cdots (4)$$

主相が前記RおよびFeを主成分とする菱面体晶又は六方晶の多結晶であるとともに、結晶粒間の平均距離が0.01～3μmであって、結晶粒間に前記M成分を主体とする相が存在している微構造を有するR-Fe-M系合金を、窒素ガス、アンモニアガスのうち少なくとも一種を含む雰囲気下で、200～650℃の温度条件により窒化処理することを特徴とする磁性材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、特に、小型モーター、アクチュエーターなどの用途に最適な、高磁気特性を有するとともに耐酸化性にも優れた希土類系磁性材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 磁性材料は、家庭電化製品、音響製品、自動車部品やコンピューターの周辺端末機まで、幅広い分野で使用されており、エレクトロニクス材料としての重要性は年々増大しつつある。特に最近、各種電気・電子機器の小型化、高効率化が要求されてきたため、より

高性能の磁性材料が求められている。

【0003】 この時代の要請に応え、Sm-Co系、Nd-Fe-B系などの希土類系磁性材料の需要が急激に増大している。しかし、Sm-Co系磁性材料は原料供給が不安定で原料コストが高く、Nd-Fe-B系磁性材料には、耐熱性や耐食性に劣るという問題点がある。一方、新しい希土類系磁性材料として、希土類-Fe-N磁性材料が提案されている(例えば、特開平2-57663号公報参照)。この材料は、磁化、異方性磁界、キュリー点が高く、前述のSm-Co系やNd-Fe-B系磁性材料の欠点を補う磁性材料として期待されている。

【0004】 しかしながら、この希土類-Fe-N系材料を細かく粉砕して使用する場合には、表面が酸化されて保磁力が低下し、この材料が本来有している高磁気特性を充分発揮することができないという問題があった。この対策として、希土類-Fe-N系材料にCu、In等の金属成分Mを含ませることにより、保磁力を向上させる方法が考えられ、この希土類-Fe-M-N系材料については、特開昭62-269303号公報、特開昭62-136551号公報等に開示されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前述の各公報に開示された希土類-Fe-M-N系磁性材料では、各成分元素の含有量を特定しているだけであって、その結晶構造や微構造は特定されていない。また、前記公報の開示によれば、これらの磁性材料は、各成分元素とこれらの窒化物とを溶解、焼結することにより製造されるため、実際には窒化鉄、α-鉄、窒化希土類、M、及びMの窒化物を多く含有するものが得られる。従って、保磁力を初めとする磁気特性は、期待されるほど改善されずにむしろ劣化することが多かった。

【0006】 本発明は、磁性材料を構成する合金における各成分元素の含有量を特定するだけでなく、結晶構造と微構造とを特定することにより、高い磁気特性と優れた耐酸化性を併せ持つ希土類-Fe-M-N系磁性材料とその製造方法とを提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、請求項1の磁性材料は、一般式 $R_w Fe_x My N_z$ で表される物質からなり、(但し、RはYを含む希土類元素から選ばれた少なくとも一種の元素、MはCuおよびInから選ばれた少なくとも一種の元素であり、w、x、y、zは各成分元素の原子百分率を示し、下記(1)～(4)式を同時に満たす。)

$$3 \leq w \leq 20 \quad \cdots (1)$$

$$25 \leq x \leq 93.95 \quad \cdots (2)$$

$$0.05 \leq y \leq 50 \quad \cdots (3)$$

$$3 \leq z \leq 30 \quad \cdots (4)$$

主相が前記R、Fe、及びNを主成分とする菱面体晶又

3

は六方晶の多結晶であるとともに、結晶粒間の平均距離が0.01~3 $\mu$ mであって、結晶粒間に前記M成分を主体とする相が存在している微構造を有することを特徴とするものである。

【0008】請求項2の磁性材料は、前記Fe成分の0.01~50原子%をCoで置換したことを有することを特徴とするものである。また、請求項3は、このような磁性材料の製造方法を提供するものであり、一般式  $R_w/(100-z)Fe_x/(100-z)My/(100-z)$  で表され、  
(但し、RはYを含む希土類元素から選ばれた少なくとも一種の元素、MはCuおよびInから選ばれた少なくとも一種の元素であり、w、x、yは各成分元素の原子百分率を示し、zは後から添加されるNの含有量〔原子百分率〕を示し、w、x、y、zは下記(1)~(4)式を同時に満たす。)

$$3 \leq w \leq 20 \quad \cdots (1)$$

$$25 \leq x \leq 93.95 \quad \cdots (2)$$

$$0.05 \leq y \leq 50 \quad \cdots (3)$$

$$3 \leq z \leq 30 \quad \cdots (4)$$

主相が前記R、Fe、及びNを主成分とする菱面体晶又は六方晶の多結晶であるとともに、結晶粒間の平均距離が0.01~3 $\mu$ mであって、結晶粒間に前記M成分を主体とする相が存在している微構造を有するR-Fe-M系合金を、窒素ガス、アンモニアガスのうち少なくとも一種を含む雰囲気下で、200~650℃の温度条件により窒化処理することを特徴とする。

【0009】請求項1および2における磁性材料の成分元素である希土類元素(R)としては、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、およびLuが挙げられる。この磁性材料には、これらのうち少なくとも一種の元素が含まれている必要がある。したがって、ミッシュメタルやジウム等のように二種以上の希土類元素を含有する物を用いても良い。好ましい希土類元素は、Y、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Dy、およびErである。さらに好ましいものとしては、Y、Ce、Pr、Nd、およびSmが挙げられる。

【0010】ここで用いる希土類元素(R)は、工業的生産により入手可能な純度のものであればよく、製造上混入が避けられない不純物、例えば、O、H、C、Al、Si、F、Na、Mg、Ca、Liなどが存在しているものであっても差し支えない。前記磁性材料の成分元素である鉄(Fe)は、この磁性材料において強磁性を担う基本成分であり、この鉄成分を25原子%以上含有する必要がある。また、この鉄成分のうちの0.01~50原子%をCoで置換することができ、Coの導入により、キュリー点と磁化とが上昇するとともに、耐酸化性も向上できる。以下においては、鉄成分と表記した場合、Feの0.01~50原子%をCoで置換したものを含むものとする。

4

【0011】前記磁性材料の成分元素である金属(M)は、CuおよびInから選ばれた少なくとも一種の元素であるが、M'成分として、Ga、Al、Zn、Sn、Mn、Cr、Ni、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Pd、Ag、B、C、Si、Ge、Pb、およびBiの元素のうち一種または二種以上の元素を、Cuおよび/またはInとともに含有させても良い。この場合、これらの含有量はCu、Inの合計量を超えない量であって、しかもCuおよび/またはInとの合計量が0.05~50原子%の範囲となるようにしなければならない。

【0012】前記磁性材料における希土類元素、鉄成分、M、および窒素の各組成は、希土類元素成分が3~20原子%、鉄成分が25~93.95原子%、M成分が0.05~50原子%、窒素成分が3~30原子%とし、これらを同時に満たすものである。希土類元素成分が3原子%未満のとき、鉄成分を多く含む軟磁性相が分離し、窒化物の保磁力が低下して実用的な永久磁石とならない。また希土類元素成分が20原子%を超えると、残留磁束密度が低下して好ましくない。

【0013】R-Fe-N系磁性材料に対するM成分の添加効果は、主に耐酸化性の向上である。M成分が0.05原子%未満の場合は、前述のようなMの添加効果が発揮されないため好ましくない。50原子%を超えると、飽和磁化が低下するため好ましくなく、M成分量の好ましい範囲は、0.1~30原子%である。なお、M成分の添加により、母合金の調製方法や条件によっては、粒表面、粒界近傍、あるいはRFe<sub>3</sub>相等のRリッチの窒化物相などの軟磁性を示す副相にM成分が凝縮されて、前記副相が非磁性相化されることにより、窒化物の角形比や保磁力を向上させることもある。

【0014】後述のように、R-Fe-M合金へ窒素を導入することにより、R-Fe-M合金の結晶格子に膨張が生じて、耐酸化性や磁気特性を向上できる。窒素成分が3原子%未満では、このような作用を十分に発揮させることができないため好ましくない。30原子%を超えると磁化が低くなり、磁石材料用途としては実用性が小さいものとなるため好ましくない。窒素成分の含有量としてより好ましい範囲は、5~25原子%であり、特に好ましい範囲は10~23原子%である。

【0015】窒素成分の最適な含有量は、目的とするR-Fe-M-N系磁性材料のR-Fe-M組成比や、主相の存在比、および結晶構造などによって異なり、例えば菱面体構造を有するPr<sub>12.2</sub>Fe<sub>79.0</sub>In<sub>8.8</sub>を原料合金として選ぶ場合には、窒素成分の最適な含有量は14~15原子%付近となる。ここでいう最適な窒素量は、目的に応じて異なるが、得られる磁性材料における耐酸化性や多数の磁気特性の内いくつかが最適となる窒素量であり、磁気特性が最適というのは、保磁力の温度

変化率、熱減磁率の絶対値、および磁気異方性比については極小となり、その他の磁気特性については、極大となることである。

【0016】一方、請求項1および3の磁性材料においては、主相の結晶構造を、前記R、Fe、及びNを主成分とする菱面体晶又は六方晶に特定している。このような結晶構造の主相は、菱面体晶又は六方晶とほぼ同じ対称性を有する結晶構造のR-Fe-M合金（母合金）に窒素を導入することにより、すなわち窒素を前記結晶の格子間に侵入させるか、いずれかの成分元素（主にM）と置換させることにより得られる。

【0017】このような母合金への窒素の導入により、結晶格子が多くの場合膨張する。そして、この結晶格子の膨張によって、耐酸化性や以下に示す各磁気特性のうち少なくとも一つが向上する。磁気特性としては、材料の飽和磁化（ $4\pi Is$ ）、残留磁束密度（Br）、磁気異方性磁界（Ha）、磁気異方性エネルギー（Ea）、磁気異方性比、キュリー点（Tc）、固有保磁力（ $iHc$ ）、角形比（ $Br/4\pi Is$ ）、最大エネルギー積〔 $(BH)_{max}$ 〕、熱減磁率（ $\alpha$ ）、保磁力の温度変化率（ $\beta$ ）が挙げられる。ここで、磁気異方性比とは、外部磁場を15kOe印加した時の困難磁化方向の磁化（a）と容易磁化方向の磁化（b）との比（a/b）であり、磁気異方性比が小さいもの程、磁気異方性エネルギーが高いと評価される。

【0018】例えば、母合金として、菱面体構造を有する $Sm_{17.1}Fe_{74.6}Cu_{8.3}$ を選んだ場合、窒素を導入することによって、結晶磁気異方性が、面内異方性から硬磁性材料として好適な軸異方性に变化し、磁気異方性エネルギーを初めとする磁気特性と耐酸化性とが向上する。請求項1および2の磁性材料には、前述のような結晶構造の主相を50体積%以上含有する必要がある、これ以外に副相として、別の結晶構造を有するR、Fe、及びNを主成分とした相、または別の組成からなる相を含有してもよい。

【0019】例えば、 $RFe_{12-y}M'_yN_z$ 相のような、正方晶を取る磁性の高い窒化物相を含んでいても良いが、前記主相による作用を充分に発揮させるためには、その含有量を主相の含有量より低く抑える必要がある。主相の含有量が75体積%を超えることが、実用上極めて好ましい。また、母合金の製造条件を選ぶことによって、母合金の主相を前記RおよびFeを主成分とする菱面体晶又は六方晶の多結晶とするとともに、その微構造を、結晶粒間に前記M成分を主体とする相が存在しているものとすることができる。

【0020】特定の製造条件によりこのような構造の母合金を製造し、この母合金に窒素を導入して得られたR-Fe-M-N系磁性材料のうち、結晶粒間の平均距離が0.01~0.2 $\mu m$ であるものは、ピンニング型の磁性材料となる。ピンニング型の磁性材料は、若干の酸

化によって粒表面に軟磁性成分が生じても、保磁力の低下を小さくすることができるものであるため、耐酸化性が極めて高い材料となる。

【0021】前記R-Fe-M-N系磁性材料のうち結晶粒間の平均距離が0.2~3 $\mu m$ であるものは、粉体の表面が酸化されても、結晶粒間にM成分を主体とする相が存在しているため、このM成分の存在が結晶粒内部の酸化を抑えると推測されることから、耐酸化性が極めて高い材料となる。また、結晶粒間の平均距離が3 $\mu m$ を超えるものは、保磁力の絶対値が小さくなるとともに、耐酸化性も悪くなるため好ましくない。

【0022】したがって、請求項1および2の磁性材料においては、結晶粒間の平均距離を0.01~3 $\mu m$ とする。結晶粒間の平均距離のより好ましい値の範囲は0.03~1 $\mu m$ である。なお、前述の結晶粒間の平均距離は、一つの結晶粒とそれに最も近い結晶粒との中央同士を結んだ距離をn個の結晶粒について計測し、算術平均を求めた値である。

【0023】また、請求項1および2の磁性材料は、この主相内にM成分を主体とする介在物が分散している微構造を有していてもよく、この場合には、さらに保磁力と耐酸化性とが向上する。このようなR-Fe-M-N系磁性材料に、水素（H）を0.01~15原子%の範囲で含むことが好ましく、さらには、酸素（O）も0.01~15原子%の範囲で含むことが好ましい。より好ましい水素含有量及び酸素含有量は、共に0.1~10原子%の範囲である。

【0024】したがって、請求項1および2におけるR-Fe-M-N系磁性材料の特に好ましい組成は、 $R_wFe_xM_yN_zH_uO_v$ で表わしたとき、各成分元素の原子百分率を示すw、x、y、z、u、vが下記（5）~（10）を同時に満たすものである。

$$3 \leq w \leq 20 \quad \cdots (5)$$

$$25 \leq x \leq 92 \quad \cdots (6)$$

$$0.1 \leq y \leq 30 \quad \cdots (7)$$

$$10 \leq z \leq 23 \quad \cdots (8)$$

$$0.1 \leq u \leq 10 \quad \cdots (9)$$

$$0.1 \leq v \leq 10 \quad \cdots (10)$$

請求項3の製造方法では、主相が前記RおよびFeを主成分とする菱面体晶又は六方晶の多結晶であるとともに、結晶粒間の平均距離が0.01~3 $\mu m$ であって、結晶粒間に前記M成分を主体とする相が存在している微構造を有するR-Fe-M系合金を、窒素ガス、アンモニアガスのうち少なくとも一種を含む雰囲気下で、200~650℃の温度条件により窒化処理するが、より具体的方法、項目毎に分けながら以下に述べる。

＜母合金の調製＞R-Fe-M合金の製造法としては、イ）全成分金属を高周波により溶解し、鋳型などに鋳込む高周波溶解法、ロ）銅などからなるボートに全成分金属を仕込み、アーク放電により溶かし込むアーク溶解

法、ハ) 高周波溶解した溶湯を回転させた銅ロール上に落とすことにより、リボン状の合金を得る超急冷法、

ニ) 高周波溶解した溶湯をガスで噴霧して合金粉末を得るガスアトマイズ法、ホ) Fe成分および/またはM成分の粉体、もしくはFe-M合金粉体と、Rおよび/またはMの酸化物粉体と、還元剤とを高温下で反応させ、RもしくはR及びMを還元しながら、RもしくはR及びMを、Feおよび/またはFe-M合金粉末中に拡散させるR/D法、ヘ) 各成分金属の単体および/または合金を、ボールミルなどで微粉砕しながら反応させるメカニカルアロイング法、ト) 上記何れかの方法で得た合金を水素雰囲気下で加熱し、一旦Rおよび/またはMの水素化合物と、Feおよび/またはMもしくはFe-M合金とに分解し、その後高温下で低圧にして水素を追い出しながら再結合させ合金化するHDDR法のいずれを用いてもよい。

【0025】高周波溶解法やアーク溶解法を用いた場合には、熔融状態から合金が凝固する際に、Fe主体の軟磁性成分が析出しやすい。この軟磁性成分は、特に窒化工程を経た後も保磁力の低下を引き起こすものである。したがって、熔融条件や、鋳型の材質とその空隙部の厚みなどを適宜調節して、冷却速度が充分速くなる方法を講じることが望ましい。

【0026】さらに、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス中もしくは真空中、600℃～1300℃の温度範囲で焼鈍を行えば、この軟磁性成分を消失させたり、得られる合金の微構造を制御することができる。この方法で作製した合金は、超急冷法などで作製した場合と比べて結晶性が良好であり、高い残留磁束密度を有している。

【0027】超急冷法を用いた場合には、微細な結晶粒が得られ、条件によってはサブミクロンの粒子も調製できる。但し、冷却速度が大きい場合には、合金の非晶質化が起り、窒化後においても磁化などの磁気特性が低下する。この場合にも、前述のような合金調製後の焼鈍が有効である。ガスアトマイズ法により得られた合金は、結晶粒が球状の形態をとることが多いため、ガスの流量や溶湯の温度条件などにより、その粒径を微粉体から粗粉体まで広範囲に調製することが可能である。この場合も、条件によっては前述のような焼鈍を行い、結晶性を良好にすることが必要となる。

【0028】R/D法、メカニカルアロイング法、およびHDDR法により調製した合金では、結晶粒を0.01～3μmの微細な大きさに調整したり、M成分主体相の組成や分布状態を任意に調節したりすることが可能であるため、主相の結晶粒間にM成分を主体とする相を存在させやすい。母合金を焼鈍する条件は、母合金の組成や目的とする磁性材料の特性に応じ、前述の範囲内において選定される。例えば、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  主相の結晶粒間にM成分を主体とする相を存在させて、保磁力が酸

化により劣化することを抑えたい場合には、不活性ガス雰囲気下600～1100℃の温度範囲で熱処理することが望ましい。

<粗粉砕及び分級>上記の方法で作製した合金インゴットを直接窒化、熱処理することも可能であるが、結晶粒径が500μmより大きいと窒化処理時間が長くなるため、粗粉砕を行ってから窒化の方が効率的である。

【0029】粗粉砕は、ジョークラッシャー、ハンマー、スタンプミル、ローターミル、ピンミル、コーヒーマルなどを用いて行う。また、ボールミルやジェットミルなどのような粉砕機を用いても、条件次第では、窒化処理に適当な大きさの合金粉末を調製することができる。また、粗粉砕を行った後に、ふるいや、振動式あるいは音波式の分級機、サイクロンなどにより粒度調整を行うと、窒化処理がより均質に行われる。

【0030】なお、粗粉砕、分級して得られた磁性粉に対して、不活性ガスや水素中で焼鈍を行うと、構造の欠陥を除去することができる場合がある。

<窒化・焼鈍>上記の方法により得られたR-Fe-M合金の粉体またはインゴットに、アンモニアガス、窒素ガスなどの窒素源を含むガスを接触させて、結晶構造内に窒素を導入する。

【0031】このとき、窒化雰囲気ガス中に水素を共存させると、窒化効率が高いうえに、結晶構造が安定なままで窒化できるため好ましい。また、窒化反応を制御するために、アルゴン、ヘリウム、ネオンなどの不活性ガスを共存させてもよい。窒化反応は、ガス組成、加熱温度、加熱処理時間、および加圧力などの条件を変えることにより制御することができる。

【0032】加熱温度は、母合金組成や窒化雰囲気によって異なるが、200～650℃の範囲とする。好ましい温度範囲は250～600℃である。また、窒化を行った後、不活性ガスおよび/または水素ガス中で焼鈍すると、磁気特性をさらに向上できる。窒化・焼鈍装置としては、横型または縦型の管状炉、回転式反応炉、密閉式反応炉などが挙げられる。特に、窒素組成分布の揃った粉体を得るためには回転式反応炉を用いるのが好ましい。

【0033】反応に用いるガスの供給方法としては、ガス組成を一定に保ちながら1気圧以上の気流を反応炉の送り込む気流方式、容器内に0.01～70気圧でガスを封入する封入方式、或いはそれらを組合せた方法がある。このような窒化処理における最適な処理条件は、母合金がインゴットであるか粉体であるかにより、粉体である場合には、表面状態、結晶粒径、粉砕粒径、および微構造等により、インゴットである場合には、表面状態や微構造等により異なる。

【0034】特に、実用的な硬磁性材料とするためには、上記の処理の後に、以下に示すような微粉砕、磁場成形、および着磁を行う場合がある。

＜微粉碎＞微粉碎方法は、磁性材料に含有される水素や酸素の量、及び目標とする粉碎粒径に応じて選定される。使用される粉碎装置としては、回転ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ウエットミル、ジェットミル、カッターミル、ピンミル、および自動乳鉢が挙げられる。これらを組合せて二段階以上に分けて粉碎してもよい。

【0035】なお、この工程でM成分をさらに添加し、次の＜磁場成形＞工程の前あるいは後に熱処理を行って各種磁石材料とすれば、角形比や保磁力の絶対値が向上できる。

＜磁場成形＞このようにして得られた磁性粉体を異方性ボンド磁石に応用する場合には、熱硬化性樹脂や金属バインダーと混合した後、磁場中で圧縮成形したり、熱可塑性樹脂と共に混練してから磁場中で射出成形を行ったりすることにより磁場成形を行う。このような磁場成形は、充分な磁場配向を得るために、好ましくは10kOe以上、さらに好ましくは15kOe以上の磁場中で行う。

【0036】また、異方性ボンド磁石を作製する場合には、M成分を金属バインダーや表面処理剤としても使用する。

＜着磁＞焼結磁石材料や、上記のようにして得られた異方性ボンド磁石材料は、通常、着磁を行って、その磁石性能を高める。

【0037】この着磁は、例えば、静磁場を発生する電磁石、パルス磁場を発生するコンデンサー着磁器などを用いて行う。充分な着磁を行うためには、磁場強度を、好ましくは15kOe以上、さらに好ましくは30kOe以上とする。

【0038】

【作用】請求項1によれば、R-Fe-M-N系磁性材料における各成分元素の組成を(1)～(4)の式により特定することと、前記合金の主相をなす多結晶の結晶構造をR、Fe、及びNを主成分とする菱面体晶又は六方晶に特定することとにより、R-Fe-M-N系磁性材料に高い磁気特性を付与することができる。

【0039】また、この多結晶における結晶粒間の平均距離が0.01～3μmであり、結晶粒間に前記M成分を主体とする相が存在している微構造とすることにより、以下の理由から耐酸化性を極めて高くすることができる。すなわち、結晶粒間の平均距離が0.01～0.2μmであるものは、ピンニング型の磁性材料となる。ピンニング型の磁性材料は、若干の酸化によって粒表面に軟磁性成分が生じても、保磁力の低下を小さくすることができるものであるため、耐酸化性が極めて高い材料となる。

【0040】結晶粒間の平均距離が0.2～3μmであるものは、粉体の表面が酸化されても、結晶粒間にM成分を主体とする相が存在しているため、このM成分の存

在が結晶粒内部の酸化を抑えると推測されることから、耐酸化性が極めて高い材料となる。請求項2によれば、Coの導入により、キュリー点と磁化とが上昇するとともに、耐酸化性も向上できる。

【0041】請求項3によれば、主相がRおよびFeを主成分とする菱面体晶又は六方晶の多結晶であるとともに、結晶粒間の平均距離が0.01～3μmであって、結晶粒間に前記M成分を主体とする相が存在している微構造を有するR-Fe-M系合金を、窒素ガス、アンモニアガスのうち少なくとも一種を含む雰囲気下、200～650℃の温度条件で窒化处理することにより、窒素がR-Feからなる主相の結晶格子間に侵入するか、M成分をなす元素と置換される。

【0042】これにより、主相が前記R、Fe、及びNを主成分とする菱面体晶又は六方晶の多結晶であるとともに、結晶粒間の平均距離が0.01～3μmであって、結晶粒間に前記M成分を主体とする相が存在している微構造を有するR-Fe-M-N合金を得ることができる。

【0043】

【実施例】以下に、本発明の実施例を示す。各特性の測定方法および評価方法は、以下のとおりである。

《磁気特性》固有保磁力により評価した。

【0044】すなわち、平均粒径約7μmのR-Fe-M-N系磁性粉体を、外部磁場15kOe中、12ton/cm<sup>2</sup>で5mm×10mm×2mm程度に成形し、この成形体を室温の下、60kOeの磁場でパルス着磁した後、振動試料型磁力計(VSM)により固有保磁力(iHc/kOe)を測定した。

《窒素量、酸素量、及び水素量》窒素量及び酸素量は、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(SiO<sub>2</sub>を定量含む)を標準試料として、不活性ガス融解法により定量した。水素量は、高純度水素ガス(99.999%)を標準ガスとして、不活性ガス融解法により定量した。

《平均粒径》リー・ナース比表面積計を用いて測定した。

《耐酸化性能-1》110℃で200時間保持した前後における固有保磁力の保持率(%)により評価した。

【0045】すなわち、前述のようにして固有保磁力(A)を評価した成形品を、110℃の恒温槽に入れて200時間保持した後に、前記と同様にして固有保磁力(B)を測定し、B/Aを算出した。保持率の高いものほど、耐酸化性能が高い。特に、本試験では各種バインダーを添加せずに評価しているため、保持率70%を超えるものは、例えばボンド磁石とした時の実用物性として充分使用可能な材料と判定できる。

《耐酸化性能-2》平均粒径15μmに調整した粗粉体試料10mgを熱天秤に入れ、50ml/minの空気気流中、10℃/minの速度で50℃から250℃まで昇温させた時の重量変化率(重量%)を測定した。重

量変化率の小さいものほど酸化されにくい。

＜実施例1＞純度99.9%のSm、純度99.9%のFe、及び純度99.9%のCuを用いてアルゴンガス雰囲気下、高周波溶解炉で溶解混合し、さらにアルゴン雰囲気中で、940℃で7時間、続いて900℃で100時間焼鈍することにより、 $\text{Sm}_{13.2}\text{Fe}_{78.1}\text{Cu}_{8.7}$ 組成の合金を調製した。

【0046】この合金をジョークラッシャーにより粉碎し、次いで窒素雰囲気中ロータリーミルでさらに粉碎した後、ふるいで粒度を調整して、平均粒径約50 $\mu\text{m}$ の粉体を得た。このSm-Fe-Cu合金粉体を横型管状炉に仕込み、450℃において、アンモニア分圧0.32 atm、水素ガス0.68 atmの混合気流中で加熱処理し、続いてアルゴン気流中で焼鈍したのち、平均粒径約15 $\mu\text{m}$ に調整した。次いで、この粗粉体をジェットミルにより平均粒径約7 $\mu\text{m}$ に粉碎した。

【0047】このとき、粉碎ガスとしては、窒素を主体とし、一部酸素及び水蒸気を混入させたガスを用いた。得られたSm-Fe-Cu-N系粉体の組成と、耐酸化性能の評価結果とを表1に併せて示す。7 $\mu\text{m}$ に粉碎したSm-Fe-Cu-N系粉体の成形体の固有保磁力は10.5 kOe、残留磁束密度は7.4 kGであった。なお、X線回折法により解析した結果、この材料は主として菱面体晶からなる多結晶であった。

【0048】また、SEM及びTEM写真による解析の結果、結晶粒間の平均距離は0.1 $\mu\text{m}$ であって、結晶粒間にCuを主体とする相が認められた。

＜実施例2＞純度99.9%のSm、純度99.9%のFe、及び純度99.9%のInを用いてアルゴンガス雰囲気下、高周波溶解炉で溶解混合し、さらにアルゴン雰囲気中で、1050℃で1時間、続いて800℃で50時間焼鈍することにより、 $\text{Sm}_{12.8}\text{Fe}_{81.1}\text{In}_{6.1}$ 組成の合金を調製した。

【0049】以下、実施例1と同様にして平均粒径15 $\mu\text{m}$ の粗粉体を得、表1に示す組成の平均粒径7 $\mu\text{m}$ のSm-Fe-In-N系粉体を得た。7 $\mu\text{m}$ の粉体からなる成形体の固有保磁力は7.3 kOe、残留磁束密度は6.5 kGであった。なお、X線回折法により解析した結果、この材料は主として菱面体晶からなる多結晶であった。

【0050】また、SEM及びTEM写真による解析の結果、結晶粒間の平均距離は2.3 $\mu\text{m}$ であって、結晶粒間にInを主体とする相が認められた。

＜実施例3＞純度99.9%のSm、純度99.9%のFe、純度99.9%のCo、及び純度99.9%のInを用いて、アルゴンガス雰囲気下、高周波溶解炉で溶解混合し、さらにアルゴン雰囲気中で、980℃で1時

間、続いて900℃で96時間焼鈍することにより、 $\text{Sm}_{12.8}\text{Fe}_{60.8}\text{Co}_{20.3}\text{In}_{6.1}$ 組成の合金を調製した。

【0051】以下、実施例1と同様にして平均粒径15 $\mu\text{m}$ の粗粉体を得、表1に示す組成の平均粒径7 $\mu\text{m}$ のSm-Fe-Co-In-N系粉体を得た。7 $\mu\text{m}$ の粉体からなる成形体の固有保磁力は9.0 kOe、残留磁束密度は9.2 kGであった。なお、X線回折法により解析した結果、この材料は主として菱面体晶からなる多結晶であった。

【0052】また、SEM及びTEM写真による解析の結果、結晶粒間の平均距離は0.07 $\mu\text{m}$ であって、結晶粒間にInを主体とする相が認められた。

＜実施例4＞純度99.9%のSm、純度99.9%のFe、及び純度99.9%のInを実施例1と同様な方法で溶解混合して、Sm-Fe-In合金を得た。

【0053】この合金を石英ノズルに仕込み、アルゴンガス雰囲気下で高周波溶解した後、その溶湯を、回転速度1000 rpmで回転させてある直径25 cm、幅2 cmの銅製ロール上に落とすことにより、薄片状の試料を調整した。さらに、この試料を、アルゴン雰囲気中1000℃で15分間、続いて750℃で3時間焼鈍することにより、 $\text{Sm}_{12.8}\text{Fe}_{81.0}\text{In}_{6.2}$ 組成の合金を調製した。

【0054】この薄片状の試料を、実施例1と同様の方法で窒化、焼鈍、粉碎することにより、平均粒径約15 $\mu\text{m}$ の粗粉体と、平均粒径約7 $\mu\text{m}$ の粉体とを得た。得られたSm-Fe-In-N系粉体の組成と、耐酸化性能の評価結果とを表1に併せて示す。また、7 $\mu\text{m}$ に粉碎したSm-Fe-In-N系粉体の成形体の固有保磁力は10.5 kOe、残留磁束密度は7.0 kGであった。なお、X線回折法により解析した結果、この材料は主として菱面体晶からなる多結晶であった。

【0055】また、SEM及びTEM写真による解析の結果、結晶粒間の平均距離は0.03 $\mu\text{m}$ であって、結晶粒間にInを主体とする相が認められた。

＜比較例1＞Cuを加えない以外は実施例1と同様にする事により、表1に示した組成のSm-Fe-N系粉体を得た。得られた粉体の耐酸化性能の評価結果も、表1に併せて示す。

【0056】また、7 $\mu\text{m}$ に粉碎したSm-Fe-N系粉体の成形体の固有保磁力は2.7 kOe、残留磁束密度は8.2 kGであった。以上の結果を、以下の表1に併せて示す。

【0057】

【表1】

	R-Fe-M-N磁性材料の組成 (数字は原子%, 但し( )内の数字は、 FeとCoとの原子数の比率を示す)	固有保磁力の 保持率 (%)	重量変化率 (重量%)
実施例 1	$\text{Sm}_{10.7}\text{Fe}_{63.2}\text{Cu}_{7.0}\text{N}_{17.0}\text{H}_{0.4}\text{O}_{1.7}$	95	0.04
実施例 2	$\text{Sm}_{10.6}\text{Fe}_{67.3}\text{In}_{5.1}\text{N}_{15.2}\text{H}_{0.5}\text{O}_{1.3}$	91	0.07
実施例 3	$\text{Sm}_{10.6}(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})_{67.3}\text{In}_{5.1}\text{N}_{15.1}\text{H}_{0.4}\text{O}_{1.5}$	92	0.04
実施例 4	$\text{Sm}_{10.7}\text{Fe}_{67.9}\text{In}_{5.2}\text{N}_{14.7}\text{H}_{0.4}\text{O}_{1.1}$	95	0.07
比較例 1	$\text{Sm}_{11.2}\text{Fe}_{72.0}\text{N}_{14.9}\text{H}_{0.5}\text{O}_{1.4}$	64	0.26

【0058】表1の結果より、実施例1～4では固有保磁力の保持率が90%以上と高く、重量変化率は0.04～0.07重量%と小さかった。これに比べて比較例1では、固有保磁力の保持率が64%と低く、重量変化率は0.26重量%と大きかった。

<比較例2>比較例1で得た平均粒径7μmのSm-Fe-N系粉体をさらに2μmまで粉砕した。得られた微粉体についての固有保磁力の保持率(耐酸化性能-1)は53%であり、成形体とした時の固有保磁力は9.5\*50

\*kOe、残留磁束密度は7.6kGであった。

<比較例3>実施例2で得られた、粒径約7μmの $\text{Sm}_{10.6}\text{Fe}_{67.3}\text{In}_{5.1}\text{N}_{15.2}\text{H}_{0.5}\text{O}_{1.3}$  組成の粉体を、2ton/cm<sup>2</sup>、15kOeの条件で磁場成形した後、アルゴン雰囲気下、1100℃、1時間の条件で熱処理を行った。これを急冷した後の成形体の固有保磁力は0.1kOe以下であった。この成形体を再び約7μmに粉砕した粉体の固有保磁力は0.1kOe以下であった。



15

【0059】なお、この材料の結晶構造をX線回折により解析した結果、 $\alpha$ -鉄、窒化鉄に対応する回折線が主に検出された。

【0060】

【発明の効果】以上説明したように、請求項1によればR-Fe-M-N系磁性材料における各成分元素の組成を特定することと、前記合金の主相をなす多結晶の結晶構造をR、Fe、及びNを主成分とする菱面体晶又は六方晶に特定することとにより、R-Fe-M-N系磁性材料に高い磁気特性を付与することができる。

【0061】また、この多結晶における結晶粒間の平均距離が0.01~3 $\mu$ mであり、結晶粒間に前記M成分を主体とする相が存在している微構造とすることにより、耐酸化性を極めて高くすることができる。その結

16

果、高い磁気特性と優れた耐酸化性を併せ持つ希土類-Fe-M-N系磁性材料を提供することができる。

【0062】請求項2によれば、キュリー点と磁化とが上昇され、耐酸化性もより改善された磁性材料が得られる。請求項3によれば、主相が前記RおよびFeを主成分とする菱面体晶又は六方晶の多結晶であるとともに、結晶粒間の平均距離が0.01~3 $\mu$ mであって、結晶粒間に前記M成分を主体とする相が存在している微構造を有するR-Fe-M系合金を、窒素ガス、アンモニアガスのうち少なくとも一種を含む雰囲気下で、200~650 $^{\circ}$ Cの温度条件で窒化処理することにより、高い磁気特性と優れた耐酸化性を併せ持つ希土類-Fe-M-N系磁性材料が得られる。

10

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-168807

(43)Date of publication of application : 14.06.1994

---

(51)Int.Cl.

H01F 1/053  
C22C 38/00

---

(21)Application number : 04-320881

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 30.11.1992

(72)Inventor : IMAOKA NOBUYOSHI  
SUZUKI YOSHIO

---

(54) MAGNETIC MATERIAL AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide high magnetic characteristic by specifying a composition of each component element of R Fe-M-N magnetic alloy and by specifying a crystal structure of polycrystal which forms a main phase of the alloy as rhombohedral or hexagonal mainly composed of R, Fe and N.

CONSTITUTION: This material is composed of a substance which is expressed by  $R_wFe_xM_yN_z$  wherein, R is at least one kind of element selected from rare earth elements containing Y, M is at least one kind of element selected from Cu and In, and w, x, y, z show atomic percentage of each component element and satisfy  $3 \leq w \leq 20$ ,  $25 \leq x \leq 93.95$ ,  $0.05 \leq y \leq 50$ ,  $3 \leq z \leq 30$ , simultaneously.) and its main phase forms a rhombohedron or a hexagon R, Fe, N-based polycrystal. It is a magnetic material whose average distance between crystal grains is 0.01 to  $3\mu m$  having a fine structure wherein an M element-based phase exists between crystal grains. Thereby, a magnetic material having both high magnetic characteristic and good oxidation resistance can be acquired.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3209291

[Date of registration] 13.07.2001

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] General formula  $R_w Fe_x My N_z$  It consists of matter expressed (however, at least, it is at least a kind of element chosen from the rare earth elements in which R contains Y, and a kind of element with which M was chosen from Cu and In, and  $w, x, y,$  and  $z$  show the atomic percent of each component element, and fill following the (1) - (4) type to coincidence.),

$3 \leq w \leq 20$  .... (1)

$25 \leq x \leq 93.95$  .... (2)

$0.05 \leq y \leq 50$  .... (3)

$3 \leq z \leq 30$  .... (4)

The magnetic material which the mean distance between crystal grain is 0.01-3 micrometers, and is characterized by having the microstructure in which the phase which makes said M component a subject between crystal grain exists while the main phase is \*\*\*\*\* or the hexagonal polycrystal which uses said R, Fe, and N as a principal component.

[Claim 2] The magnetic material according to claim 1 characterized by having having permuted 0.01 - 50 atom % of said Fe component by Co.

[Claim 3] General formula  $R_w/Fe_x(100-z)/(100-z) My/(100-z)$  It is expressed. however, at least a kind of element chosen from the rare earth elements in which R contains Y -- M is a kind of element chosen from Cu and In at least,  $w, x$  and  $y$  show the atomic percent of each component element,  $z$  shows the content [atomic percent] of N added later, and  $w, x, y,$  and  $z$  fill following the (1) - (4) type to coincidence.

$3 \leq w \leq 20$  .... (1)

$25 \leq x \leq 93.95$  .... (2)

$0.05 \leq y \leq 50$  .... (3)

$3 \leq z \leq 30$  .... (4)

the manufacture approach of the magnetic material characterize by carry out nitriding treatment of the R-Fe-M system alloy which the mean distance between crystal grain be 0.01-3 micrometers, and have the microstructure to which the phase which make said M component a subject exist between crystal grain according to 200-650-degree C temperature conditions under the ambient atmosphere which contain a kind at least among nitrogen gas and ammonia gas while the main phase be \*\*\*\*\* or the hexagonal polycrystal which use said R and Fe as a principal component.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the rare earth system magnetic material excellent also in oxidation resistance while having the optimal high magnetic properties for applications, such as a small motor and an actuator, especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] The magnetic material is used in the field even with the broad circumference terminal of an electrical home appliance, a sound product, autoparts, or a computer, and the importance as an electronics ingredient is increasing every year. Since the miniaturization of various electrical and electric equipment and efficient-ization have been required especially recently, the magnetic material of high performance is called for more.

[0003] In response to the request of this time, the need of rare earth system magnetic materials, such as a Sm-Co system and a Nd-Fe-B system, is growing rapidly. However, a Sm-Co system magnetic material has unstable feeding, its raw material cost is high, and there is a trouble of being inferior to thermal resistance or corrosion resistance in a Nd-Fe-B system magnetic material. On the other hand, the rare earth-Fe-N magnetic material is proposed as a new rare earth system magnetic material (for example, refer to JP,2-57663,A). This ingredient has magnetization, an anisotropy field, and the high Curie point, and it is expected as a magnetic material with which the fault of the above-mentioned Sm-Co system or a Nd-Fe-B system magnetic material is compensated.

[0004] However, when this rare earth-Fe-N system ingredient was used having ground it finely, the front face oxidized, coercive force declined and there was a problem that the high magnetic properties which this ingredient originally has could not be demonstrated enough. As this cure, by including the metal components M, such as Cu and In, in a rare earth-Fe-N system ingredient, how to raise coercive force can be considered and it is indicated by JP,62-269303,A, JP,62-136551,A, etc. about this rare earth-Fe-M-N system ingredient.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the rare earth-Fe-M-N system magnetic material indicated by each above-mentioned official report, the content of each component element is only specified and the crystal structure or microstructure are not specified. Moreover, according to the indication of said official report, since these magnetic materials are manufactured melting and by sintering in each component elements and these nitrides, what contains many nitriding iron, alpha-iron, nitriding rare earth, and nitrides of M and M in fact is obtained. Therefore, the magnetic properties which make coercive force the start deteriorated rather in many cases, without being improved, so that it is expected.

[0006] This invention not only specifies the content of each component element in the alloy which constitutes a magnetic material, but aims at offering the rare earth-Fe-M-N system magnetic material having high magnetic properties and the outstanding oxidation resistance, and its manufacture approach by specifying the crystal structure and a microstructure.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the magnetic material of claim 1 is a general formula  $R_w Fe_x My N_z$ . It consists of matter expressed (however, at least, it is at least a kind of element chosen from the rare earth elements in which R contains Y, and a kind of element with which M was chosen from Cu and In, and  $w, x, y$ , and  $z$  show the atomic percent of each component element, and fill following the (1) - (4) type to coincidence.),

$$3 \leq w \leq 20 \quad \dots (1)$$

$$25 \leq x \leq 93.95 \quad \dots (2)$$

$$0.05 \leq y \leq 50 \quad \dots (3)$$

$$3 \leq z \leq 30 \quad \dots (4)$$

While the main phase is \*\*\*\*\* or the hexagonal polycrystal which uses said R, Fe, and N as a principal component, the mean distance between crystal grain is 0.01-3 micrometers, and it is characterized by having the microstructure to which the phase which makes said M component a subject exists between crystal grain.

[0008] The magnetic material of claim 2 is characterized by having having permuted 0.01 - 50 atom % of said Fe component by Co. Moreover, claim 3 is what offers the manufacture approach of such a magnetic material. General formula  $R_w/Fe_x(100-z)/(100-z) My/(100-z)$  It is expressed. however, at least a kind of element chosen from the rare earth elements in which R contains Y -- M is a kind of element chosen from Cu and In at least,  $w, x$  and  $y$  show the atomic percent of each component element,  $z$  shows the content [atomic percent] of N added later, and  $w, x, y$ , and  $z$  fill following the (1) - (4) type to coincidence.

$$3 \leq w \leq 20 \quad \dots (1)$$

$$25 \leq x \leq 93.95 \quad \dots (2)$$

$$0.05 \leq y \leq 50 \quad \dots (3)$$

$$3 \leq z \leq 30 \quad \dots (4)$$

While the main phase is \*\*\*\*\* or the hexagonal polycrystal which uses said R, Fe, and N as a principal component, the mean distance between crystal grain is 0.01-3 micrometers, and it is characterized by carrying out nitriding treatment of the R-Fe-M system alloy which has the microstructure to which the phase which makes said M component a subject exists between crystal grain according to 200-650-degree C temperature conditions under the ambient atmosphere which contains a kind at least among nitrogen gas and ammonia gas.

[0009] As rare earth elements (R) which are component elements of the magnetic material in claims 1 and 2, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu are mentioned. A kind of element needs to be contained in this magnetic material among these at least. Therefore, the object which contains two or more sorts of rare earth elements like a misch metal or didym may be used.

Desirable rare earth elements are Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, and Er. As a still more desirable thing, Y, Ce, Pr, Nd, and Sm are mentioned.

[0010] The rare earth elements (R) used here do not interfere, even if the impurity with which mixing on manufacture is not avoided by industrial production that what is necessary is just the thing of available purity, for example, O, H, C, aluminum, Si, F, Na, Mg, calcium, Li, etc., exists. The iron (Fe) which is the component element of said magnetic material is a fundamental component which bears ferromagnetism in this magnetic material, and needs to contain this iron component more than 25 atom %. Moreover, 0.01 of this iron component - 50 atom % can be permuted by Co, and by installation of Co, while the Curie point and magnetization go up, oxidation resistance can also improve. When it is written as an iron component below, what permuted 0.01 - 50 atom % of Fe by Co shall be included.

[0011] At least, although the metal (M) which is the component element of said magnetic material is a kind of element chosen from Cu and In As an M' component, Ga, aluminum, Zn, Sn, Mn, Cr, nickel, Li, A kind or two sorts or more of elements may be made to contain with Cu and/or In among the elements of Na, K, Mg, calcium, Sr, Ba, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Pd, Ag, B, C, Si, germanium, Pb, and Bi. In this case, these contents are amounts which do not exceed the total quantity of Cu and In, and it must be made for the total quantity with Cu and/or In to have to serve as the range of 0.05 - 50 atom %

moreover.

[0012] 0.05 to 50 atom % and a nitrogen component make [ a rare-earth-elements component / three to 20 atom %, and an iron component / 25 to 93.95 atom %, and M component ] each presentation of the rare earth elements in said magnetic material, an iron component, M, and nitrogen three to 30 atom %, and it fills these to coincidence. When a rare-earth-elements component is under 3 atom %, the soft magnetic phase containing many iron components dissociates, the coercive force of a nitride declines, and it does not become a practical permanent magnet. Moreover, if a rare-earth-elements component exceeds 20 atom %, a residual magnetic flux density falls and is not desirable.

[0013] The addition effectiveness of M component over a R-Fe-N system magnetic material is mainly oxidation-resistant improvement. When M component is under 0.05 atom %, since the addition effectiveness of the above M is not demonstrated, it is not desirable. When 50 atom % is exceeded, since saturation magnetization falls, the range where the amount of M components is desirable is 0.1 to 30 atom % preferably. in addition, addition of M component -- the preparation approach of a hardener, and conditions -- RFe<sub>3</sub> a grain front face and near the grain boundary R of equality -- the remanence ratio and coercive force of a nitride may be raised by M component's being condensed by the subphase which shows soft magnetism, such as a rich nitride phase, and forming said subphase into a nonmagnetic phase

[0014] Like the after-mentioned, by introducing nitrogen to a R-Fe-M alloy, expansion arises in the crystal lattice of a R-Fe-M alloy, and oxidation resistance and magnetic properties can be improved. Since a nitrogen component cannot fully demonstrate such an operation, it is not desirable at under 3 atom %. Since magnetization will become low and practicality will become small as a magnet ingredient application if 30 atom % is exceeded, it is not desirable. The more desirable range as a content of a nitrogen component is five to 25 atom %, and especially the desirable range is ten to 23 atom %.

[0015] The content with the optimal nitrogen component is Pr<sub>12.2</sub>Fe<sub>79.0</sub>In<sub>8.8</sub> which changes with the R-Fe-M presentation ratio of the R-Fe-M-N system magnetic material made into the purpose, the abundance ratio of the main phase, crystal structures, etc., for example, has rhombohedron structure. In choosing as a raw material alloy, the content with the optimal nitrogen component serves as near 14 - 15 atom %. Although the optimal nitrogen volume here differs according to the purpose, some are the nitrogen volume which becomes the optimal among the oxidation resistance in the magnetic material obtained, or much magnetic properties, and it is it becoming the minimum about the absolute value of the rate of a temperature change of coercive force, and the rate of heat demagnetization, and a magnetic-anisotropy ratio magnetic properties' being the optimal, and becoming the maximum about other magnetic properties.

[0016] \*\*\*\*\* which, on the other hand, uses said R, Fe, and N as a principal component for the crystal structure of the main phase in the magnetic material of claims 1 and 3 -- or it specifies hexagonal. Such a main phase of the crystal structure is obtained introducing nitrogen into the R-Fe-M alloy (hardener) of the crystal structure which has \*\*\*\*\* or the almost same symmetric property with it being hexagonal, i.e., by making nitrogen invade between the grids of said crystal, or making it permute by one of component elements (mainly M).

[0017] By installation of the nitrogen to such a hardener, when crystal lattices are many, it expands. And at least one of each magnetic properties shown in oxidation resistance or the following improves by expansion of this crystal lattice. As magnetic properties, the saturation magnetization (4πI<sub>s</sub>) of an ingredient, a residual magnetic flux density (Br), a magnetic-anisotropy field (H<sub>a</sub>), anisotropy energy (E<sub>a</sub>), a magnetic-anisotropy ratio, the Curie point (T<sub>c</sub>), proper coercive force (iH<sub>c</sub>), a remanence ratio (Br/4πI<sub>s</sub>), a maximum energy product [(BH) max], the rate (α) of heat demagnetization, and the rate (β) of a temperature change of coercive force are mentioned. Here, a magnetic-anisotropy ratio is a ratio (a/b) of magnetization (a) of the difficult magnetization direction when carrying out 15kOe impression of the external magnetic field, and magnetization (b) of the easy magnetization direction, and the thing which has a small magnetic-anisotropy ratio is estimated that anisotropy energy is high.

[0018] For example, Sm<sub>17.1</sub>Fe<sub>74.6</sub>Cu<sub>8.3</sub> which has rhombohedron structure as a hardener When it chooses, by introducing nitrogen, a crystal magnetic anisotropy changes from plane anisotropy to

uniaxial anisotropy suitable as a hard magnetic material, and the magnetic properties and the oxidation resistance which make anisotropy energy the start improve. It is necessary to contain the main phase of the above crystal structures more than 50 volume % in the magnetic material of claims 1 and 2, and the phase which used as the principal component R, Fe, and N which have another crystal structure as a subphase in addition to this, or the phase which consists of another presentation may be contained in it. [0019] For example,  $RFe_{12-y}M_yN_z$  Although a magnetic high nitride phase like a phase which takes \*\*\*\*\* may be included, in order to fully demonstrate the operation by said main phase, it is necessary to stop the content lower than the content of the main phase. It is very desirable practically that the content of the main phase exceeds 75 volume %. Moreover, while using the main phase of a hardener as \*\*\*\*\* or the hexagonal polycrystal which uses said R and Fe as a principal component by choosing the manufacture conditions of a hardener, the phase which makes said M component a subject shall exist the microstructure between crystal grain.

[0020] The mean distance between crystal grain is 0.01-0.2 micrometers with the magnetic material of a pinning mold among the R-Fe-M-N system magnetic materials which manufactured the hardener of such structure according to specific manufacture conditions, introduced nitrogen into this hardener, and were obtained. Since the magnetic material of a pinning mold is what can make the fall of coercive force small even if a soft magnetism component arises on a grain front face by some oxidation, it turns into an ingredient with very high oxidation resistance.

[0021] Since the phase which makes M component a subject exists between crystal grain even if the front face of fine particles oxidizes and that whose mean distance between crystal grain is 0.2-3 micrometers among said R-Fe-M-N system magnetic materials is conjectured that existence of this M component suppresses the oxidation inside crystal grain, oxidation resistance serves as a very high ingredient. Moreover, since oxidation resistance also worsens, that to which the mean distance between crystal grain exceeds 3 micrometers is not desirable while the absolute value of coercive force becomes small.

[0022] Therefore, mean distance between crystal grain is set to 0.01-3 micrometers in the magnetic material of claims 1 and 2. The range of the more desirable value of the mean distance between crystal grain is 0.03-1 micrometer. In addition, the mean distance between the above-mentioned crystal grain is the value which measured the distance which connected the centers of one crystal grain and the crystal grain nearest to it about n crystal grain, and searched for the arithmetic mean.

[0023] Moreover, the magnetic material of claims 1 and 2 may have the microstructure which the inclusion which makes M component a subject is distributing in this main phase, and coercive force and its oxidation resistance improve further in this case. It is desirable that hydrogen (H) is included in such a R-Fe-M-N system magnetic material in the range of 0.01 - 15 atom %, and it is still more desirable that oxygen (O) is included in the range of 0.01 - 15 atom %. Both more desirable hydrogen contents and oxygen contents are the range of 0.1 - 10 atom %.

[0024] Therefore, especially the desirable presentation of the R-Fe-M-N system magnetic material in claims 1 and 2 is  $R_wFe_xM_yN_zHuO_v$ . When expressed, w, x, y, z, u, and v which show the atomic percent of each component element fill following the (5) - (10) to coincidence.

$3 \leq w \leq 20$  .... (5)

$25 \leq x \leq 92$  .... (6)

$0.1 \leq y \leq 30$  .... (7)

$10 \leq z \leq 23$  .... (8)

$0.1 \leq u \leq 10$  .... (9)

$0.1 \leq v \leq 10$  .... (10)

By the manufacture approach of claim 3, while the main phase is \*\*\*\*\* or the hexagonal polycrystal which uses said R and Fe as a principal component Although nitriding treatment of the R-Fe-M system alloy which the mean distance between crystal grain is 0.01-3 micrometers, and has the microstructure to which the phase which makes said M component a subject exists between crystal grain is carried out according to 200-650-degree C temperature conditions under the ambient atmosphere which contains a kind at least among nitrogen gas and ammonia gas A more concrete approach is described below,



dividing for every item.

As a manufacturing method of a <preparation of hardener> R-Fe-M alloy The RF solution process which dissolves all I component metals by the RF, and is cast to mold etc., By teaching all component metals to the boat which consists of RO copper etc., and dropping on the copper roll made to rotate the arc solution process melted by arc discharge, and the molten metal which carried out the Ha RF dissolution The fine particles of the super-quenching method which obtains a ribbon-like alloy, the gas atomizing method for spraying the molten metal which carried out the NI RF dissolution by gas, and obtaining alloy fine particles, a HO Fe component, and/or M component, or Fe-M alloy fine particles, Making the oxide fine particles of R and/or M, and a reducing agent react under an elevated temperature, and returning R, or R and M R/D which diffuses R, or R and M in Fe and/or Fe-M alloy powder -- law -- The alloy obtained by which approach is heated under a hydrogen ambient atmosphere. the mechanical alloying method to which the simple substance and/or alloy of HE each component metal are made to react, pulverizing with a ball mill etc., and the TO above -- with the hydride of R and/or M once HDDR which is made to recombine, decomposing into Fe and/or M, or a Fe-M alloy, making it low voltage under an elevated temperature after this, and driving out hydrogen, and is alloyed -- any of law may be used.

[0025] When a RF solution process and an arc solution process are used, in case an alloy solidifies from a melting condition, Fe subject's soft magnetism component tends to deposit. Especially this soft magnetism component causes the fall of coercive force, even after passing through a nitriding process. Therefore, it is desirable to adjust suitably melting conditions, the quality of the material, thickness of the opening section, etc. of mold, etc., and to devise how a cooling rate becomes sufficiently quick.

[0026] Furthermore, among inert gas, such as an argon and helium, or a vacuum, if annealing is performed in a 600 degrees C - 1300 degrees C temperature requirement, this soft magnetism component can be vanished or the microstructure of the alloy obtained can be controlled. Compared with the case where the alloy produced by this approach is produced with a super-quenching method etc., crystallinity is good and it has the high residual magnetic flux density.

[0027] When a super-quenching method is used, detailed crystal grain is obtained and a submicron particle can also be prepared depending on conditions. However, when a cooling rate is large, amorphous-ization of an alloy takes place and magnetic properties, such as magnetization, fall after nitriding. Also in this case, annealing after the above alloy preparation is effective. Since the alloy obtained by the gas atomizing method takes a gestalt with spherical crystal grain in many cases, it is possible for pulverized coal to a coarse powder object to prepare the particle size to a large area according to the temperature conditions of the flow rate of gas or a molten metal etc. Also in this case, the above annealing is performed depending on conditions, and it is necessary to make crystallinity good.

[0028] R/D -- law, the mechanical alloying method, and HDDR.-- since it is possible to adjust crystal grain to the detailed magnitude of 0.01-3 micrometers, or to adjust a presentation and distribution condition of M component matrix phase to arbitration, it is easy to make the phase which makes M component a subject exist between the crystal grain of the main phase with the alloy prepared by law The conditions which anneal a hardener are selected within the limits of the above-mentioned according to the property of the magnetic material made into a presentation and the purpose of a hardener. For example, Sm<sub>2</sub> Fe<sub>17</sub>NX It is desirable to heat-treat under an inert gas ambient atmosphere in a 600-1100-degree C temperature requirement to suppress that make the phase which makes M component a subject exist between the crystal grain of the main phase, and coercive force deteriorates by oxidation.

<Coarse grinding and classification> It is more efficient to nitride, after performing coarse grinding since nitriding treatment time amount will become long if the diameter of crystal grain is larger than 500 micrometers although it is also possible to direct-nitride the alloy ingot produced by the above-mentioned approach, and to heat-treat it.

[0029] Coarse grinding is performed using a jaw crusher, a hammer, a stamp mill, a rotor mill, a pin mill, a coffee mill, etc. Moreover, even if it uses grinders, such as a ball mill and a jet mill, according to conditions, the alloy powder of the suitable magnitude for nitriding treatment can be prepared.

Moreover, if a screen, an oscillating-type or acoustic wave-type classifier, a cyclone, etc. perform grain refining after performing coarse grinding, nitriding treatment will be carried out more to homogeneity. [0030] In addition, the defect of structure may be removable if annealing is performed in inert gas or hydrogen to coarse grinding and the magnetic powder obtained by classifying.

<Nitriding and annealing> The gas containing nitrogen sources, such as ammonia gas and nitrogen gas, is contacted to the fine particles or the ingot of a R-Fe-M alloy obtained by the above-mentioned approach, and nitrogen is introduced into it in the crystal structure.

[0031] When hydrogen is made to live together in a nitriding controlled atmosphere at this time, since the crystal structure can nitride to stabilization raw to the top where nitriding effectiveness is high, it is desirable. Moreover, in order to control a nitriding reaction, inert gas, such as an argon, helium, and neon, may be made to live together. A nitriding reaction is [ whenever / gas presentation and stoving temperature ] controllable by changing conditions, such as the heating-processing time and welding pressure.

[0032] Although it changes with a hardener presentation or nitriding ambient atmospheres, let whenever [ stoving temperature ] be the range of 200-650 degrees C. A desirable temperature requirement is 250-600 degrees C. Moreover, if it anneals in inert gas and/or hydrogen gas after nitriding, magnetic properties can be improved further. As nitriding / annealing equipment, the tube furnace of a horizontal type or a vertical mold, a rotating type fission reactor, a direct-vent-system fission reactor, etc. are mentioned. In order to obtain the fine particles to which nitrogen presentation distribution was equal especially, it is desirable to use a rotating type fission reactor.

[0033] As the supply approach of the gas used for a reaction, there is an air-current method with which a fission reactor sends in the air current of one or more atmospheric pressures, an enclosure method which encloses gas with 0.01 to 70 atmospheric pressure in a container, or an approach which combined them, keeping a gas presentation constant. The optimal processing conditions in such nitriding treatment change with a surface state, microstructures, etc., when it is [ whether a hardener is an ingot or they are fine particles, and ] fine particles, and it is an ingot by the surface state, the diameter of crystal grain, grinding particle size, a microstructure, etc.

[0034] In order to consider as a practical hard magnetic material especially, pulverizing and magnetic field shaping as shown below after the above-mentioned processing, and magnetization may be performed.

The <pulverizing> pulverizing approach is selected according to the amount of the hydrogen contained in a magnetic material, or oxygen, and a target grinding particle size. As grinding equipment used, a rotation ball mill, a vibration ball mill, a planet ball mill, a wet mill, a jet mill, a cutter mill, a pin mill, and an automatic mortar are mentioned. Combining these, it may divide into two or more steps, and you may grind.

[0035] In addition, M component is further added at this process, it heat-treats before the following <magnetic field shaping> process or to the back, and the absolute value of various magnet ingredients then a remanence ratio, or coercive force can be improved.

<Magnetic field shaping> In applying the magnetic fine particles obtained by doing in this way to an anisotropy bond magnet, after mixing with a thermosetting resin metallurgy group binder, it performs magnetic field shaping by pressing all over a magnetic field, or performing injection molding all over a magnetic field, after kneading with thermoplastics. In order to obtain sufficient magnetic field orientation, 10 or more kOes of such magnetic field shaping are preferably performed all over the magnetic field of 15 or more kOes still more preferably.

[0036] Moreover, in producing an anisotropy bond magnet, it uses M component also as a metal binder or a finishing agent.

A <magnetization> sintered magnet ingredient and the anisotropy bond magnet ingredient obtained as mentioned above magnetize, and usually raises the magnet engine performance.

[0037] This magnetization is performed using the electromagnet which generates a static magnetic field, the capacitor magnetization machine which generates a pulse magnetic field. In order to perform sufficient magnetization, 15 or more kOes of magnetic field strength are preferably set to 30 or more

kOes still more preferably.

[0038]

[Function] According to claim 1, high magnetic properties can be given [ specify / \*\*\*\*\* which uses R Fe, and N as a principal component for the crystal structure of the polycrystal which makes the main phase of said alloy, or / specifying the presentation of each component element in a R-Fe-M-N system magnetic material by the formula of (1) - (4), and / hexagonal ] to a R-Fe-M-N system magnetic material.

[0039] Moreover, the mean distance between the crystal grain in this polycrystal is 0.01-3 micrometers, and oxidation resistance can be made very high from the following reasons by considering as the microstructure to which the phase which makes said M component a subject exists between crystal grain. That is, the mean distance between crystal grain is 0.01-0.2 micrometers with the magnetic material of a pinning mold. Since the magnetic material of a pinning mold is what can make the fall of coercive force small even if a soft magnetism component arises on a grain front face by some oxidation, it turns into an ingredient with very high oxidation resistance.

[0040] Since the phase which makes M component a subject exists between crystal grain even if the front face of fine particles oxidizes and that whose mean distance between crystal grain is 0.2-3 micrometers is conjectured that existence of this M component suppresses the oxidation inside crystal grain, oxidation resistance serves as a very high ingredient. According to claim 2, by installation of Co, while the Curie point and magnetization go up, oxidation resistance can also improve.

[0041] While the main phase is \*\*\*\*\* or the hexagonal polycrystal which uses R and Fe as a principal component according to claim 3 The R-Fe-M system alloy which the mean distance between crystal grain is 0.01-3 micrometers, and has the microstructure to which the phase which makes said M component a subject exists between crystal grain It permutes by the element which invades between the crystal lattices of the main phase which nitrogen becomes from R-Fe, or makes M component by carrying out nitriding treatment on 200-650-degree C temperature conditions under the ambient atmosphere which contains a kind at least among nitrogen gas and ammonia gas.

[0042] Thereby, while the main phase is \*\*\*\*\* or the hexagonal polycrystal which uses said R, Fe, and N as a principal component, the mean distance between crystal grain is 0.01-3 micrometers, and the R-Fe-M-N alloy which has the microstructure in which the phase which makes said M component a subject between crystal grain exists can be obtained.

[0043]

[Example] Below, the example of this invention is shown. The measuring method and the evaluation approach of each property are as follows.

<<magnetic-properties>> Proper coercive force estimated.

[0044] That is, they are R-Fe-M-N system magnetism fine particles with a mean particle diameter of about 7 micrometers The inside of external magnetic field 15kOe, and 12 ton/cm<sup>2</sup> It fabricated to about 5mmx10mmx2mm, and after carrying out pulse magnetization of this Plastic solid under a room temperature in the magnetic field of 60kOe, proper coercive force (iHc/kOe) was measured with the oscillating sample mold magnetometer (VSM).

<<nitrogen volume, amount of oxygen, and amount of hydrogen>> The quantum of nitrogen volume and the amount of oxygen was carried out with the inert gas fusion method by making Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (it being quantum \*\*\*\* about SiO<sub>2</sub>) into a standard sample. The quantum of the amount of hydrogen was carried out with the inert gas fusion method by making high grade hydrogen gas (99.999%) into standard gas.

<<mean-particle-diameter>> It measured using the Lee nurse specific-surface-area meter.

<<anti-oxidation engine-performance-1>> The retention (%) of proper coercive force before and after holding at 110 degrees C for 200 hours estimated.

[0045] That is, after putting the mold goods which evaluated proper coercive force (A) as mentioned above into the 110-degree C thermostat and holding them for 200 hours, proper coercive force (B) was measured like the above, and B/A was computed. What has higher retention has the higher anti-oxidation engine performance. Especially the thing that exceeds 70% of retention since the exam is estimating without adding various binders can be judged to be an ingredient sufficiently usable as

practical use physical properties when considering for example, as a bond magnet.

<<anti-oxidation engine-performance-2>> 10mg of coarse powder object samples adjusted to the mean particle diameter of 15 micrometers was paid to the thermobalance, and the weight rate of change (% of the weight) when carrying out a temperature up from 50 degrees C to 250 degrees C at the rate of 10 degrees C / min was measured among the air current of 50 ml/min. The thing which has small weight rate of change cannot oxidize easily.

It is Sm13.2Fe78.1Cu8.7 by carrying out dissolution mixing with a RF fusion furnace under an argon gas ambient atmosphere using Sm of 99.9% of <example 1> purity, Fe of 99.9% of purity, and Cu of 99.9% of purity, and annealing at 900 degrees C continuously by 940 degrees C in argon atmosphere further for 100 hours for 7 hours. The alloy of a presentation was prepared.

[0046] After the jaw crusher ground this alloy and the rotor mill in nitrogen-gas-atmosphere mind subsequently ground further, the screen adjusted grain size and fine particles with a mean particle diameter of about 50 micrometers were obtained. These Sm-Fe-Cu alloy fine particles were taught to the horizontal-type tube furnace, and in 450 degrees C, after heat-treating and annealing in an argon air current continuously in the mixed air current of ammonia partial pressure 0.32atm and hydrogen gas 0.68atm, it adjusted to the mean particle diameter of about 15 micrometers. Subsequently, the jet mill ground this coarse powder object in mean particle diameter of about 7 micrometers.

[0047] At this time, as grinding gas, nitrogen was made into the subject and the gas in which oxygen and a steam were made to mix in part was used. The presentation of the obtained Sm-Fe-Cu-N system fine particles and the evaluation result of the anti-oxidation engine performance are collectively shown in Table 1. The proper coercive force of the Plastic solid of the Sm-Fe-Cu-N system fine particles ground to 7 micrometers was 10.5kOe(s), and residual magnetic flux densities were 7.4kG(s). In addition, as a result of analyzing with an X-ray diffraction method, this ingredient was polycrystal which mainly consists of \*\*\*\*\*.

[0048] Moreover, as a result of the analysis by SEM and the TEM photograph, the mean distance between crystal grain is 0.1 micrometers, and the phase which makes Cu a subject between crystal grain was accepted.

It is Sm12.8Fe81.1In6.1 by carrying out dissolution mixing with a RF fusion furnace under an argon gas ambient atmosphere using Sm of 99.9% of <example 2> purity, Fe of 99.9% of purity, and In of 99.9% of purity, and annealing at 800 degrees C continuously by 1050 degrees C in argon atmosphere further for 50 hours for 1 hour. The alloy of a presentation was prepared.

[0049] The coarse powder object with a mean particle diameter of 15 micrometers was hereafter acquired like the example 1, and Sm-Fe-In-N system fine particles with a mean particle diameter [ of the presentation shown in Table 1 ] of 7 micrometers were obtained. The proper coercive force of the Plastic solid which consists of 7-micrometer fine particles was 7.3kOe(s), and residual magnetic flux densities were 6.5kG(s). In addition, as a result of analyzing with an X-ray diffraction method, this ingredient was polycrystal which mainly consists of \*\*\*\*\*.

[0050] Moreover, as a result of the analysis by SEM and the TEM photograph, the mean distance between crystal grain is 2.3 micrometers, and the phase which makes In a subject between crystal grain was accepted.

It is Sm12.8Fe60.8Co20.3In6.1 by carrying out dissolution mixing with a RF fusion furnace under an argon gas ambient atmosphere, and annealing at 900 degrees C continuously by 980 degrees C in argon atmosphere further for 96 hours for 1 hour using Sm of 99.9% of <example 3> purity, Fe of 99.9% of purity, Co of 99.9% of purity, and In of 99.9% of purity. The alloy of a presentation was prepared.

[0051] The coarse powder object with a mean particle diameter of 15 micrometers was hereafter acquired like the example 1, and Sm-Fe-Co-In-N system fine particles with a mean particle diameter [ of the presentation shown in Table 1 ] of 7 micrometers were obtained. The proper coercive force of the Plastic solid which consists of 7-micrometer fine particles was 9.0kOe(s), and residual magnetic flux densities were 9.2kG(s). In addition, as a result of analyzing with an X-ray diffraction method, this ingredient was polycrystal which mainly consists of \*\*\*\*\*.

[0052] Moreover, as a result of the analysis by SEM and the TEM photograph, the mean distance

between crystal grain is 0.07 micrometers, and the phase which makes In a subject between crystal grain was accepted.

Dissolution mixing of Sm of 99.9% of <example 4> purity, Fe of 99.9% of purity, and the In of 99.9% of purity was carried out by the same approach as an example 1, and the Sm-Fe-In alloy was obtained.

[0053] After teaching this alloy to the quartz nozzle and carrying out the RF dissolution under an argon gas ambient atmosphere, the sample of a thin film integrated circuit was adjusted by dropping that molten metal on a copper roll with a diameter [ of 25cm ] currently rotated by rotational-speed 1000rpm, and a width of face of 2cm. Furthermore, it is Sm<sub>12.8</sub>Fe<sub>81.0</sub>In<sub>6.2</sub> by annealing this sample at 750 degrees C continuously for 15 minutes by 1000 degrees C among argon atmosphere for 3 hours. The alloy of a presentation was prepared.

[0054] A coarse powder object with a mean particle diameter of about 15 micrometers and fine particles with a mean particle diameter of about 7 micrometers were obtained by nitriding, annealing and grinding the sample of this thin film integrated circuit by the same approach as an example 1. The presentation of the obtained Sm-Fe-In-N system fine particles and the evaluation result of the anti-oxidation engine performance are collectively shown in Table 1. Moreover, the proper coercive force of the Plastic solid of the Sm-Fe-In-N system fine particles ground to 7 micrometers was 10.5kOe(s), and residual magnetic flux densities were 7.0kG(s). In addition, as a result of analyzing with an X-ray diffraction method, this ingredient was polycrystal which mainly consists of \*\*\*\*\*.

[0055] Moreover, as a result of the analysis by SEM and the TEM photograph, the mean distance between crystal grain is 0.03 micrometers, and the phase which makes In a subject between crystal grain was accepted.

<Example 1 of a comparison> By making it be the same as that of an example 1, the Sm-Fe-N system fine particles of the presentation shown in Table 1 were obtained except not adding Cu. The evaluation result of the anti-oxidation engine performance of the obtained fine particles is also collectively shown in Table 1.

[0056] Moreover, the proper coercive force of the Plastic solid of the Sm-Fe-N system fine particles ground to 7 micrometers was 2.7kOe(s), and residual magnetic flux densities were 8.2kG(s). The above result is collectively shown in the following table 1.

[0057]

[Table 1]

	R-Fe-M-N磁性材料の組成 [数字は原子%、但し ( ) 内の数字は、 FeとCoとの原子数の比率を示す]	固有保磁力の 保持率 (%)	重量変化率 (重量%)
実施例 1	$\text{Sm}_{10.7}\text{Fe}_{63.2}\text{Cu}_{7.0}\text{N}_{17.0}\text{H}_{0.4}\text{O}_{1.7}$	95	0.04
実施例 2	$\text{Sm}_{10.6}\text{Fe}_{67.3}\text{In}_{5.1}\text{N}_{15.2}\text{H}_{0.5}\text{O}_{1.3}$	91	0.07
実施例 3	$\text{Sm}_{10.6}(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})_{67.3}\text{In}_{5.1}\text{N}_{15.1}\text{H}_{0.4}\text{O}_{1.5}$	92	0.04
実施例 4	$\text{Sm}_{10.7}\text{Fe}_{67.9}\text{In}_{5.2}\text{N}_{14.7}\text{H}_{0.4}\text{O}_{1.1}$	95	0.07
比較例 1	$\text{Sm}_{11.2}\text{Fe}_{72.0}\text{N}_{14.9}\text{H}_{0.5}\text{O}_{1.4}$	64	0.26

[0058] In the examples 1-4, the retention of proper coercive force was as high as 90% or more, and weight rate of change was as smaller as 0.04 - 0.07 % of the weight than the result of Table 1. Compared with this, in the example 1 of a comparison, the retention of proper coercive force was as low as 64%, and weight rate of change was as large as 0.26 % of the weight.

Sm-Fe-N system fine particles with a mean particle diameter of 7 micrometers obtained in the example 1.

of the <example 2 of comparison> comparison were ground to 2 more micrometers. The retention (anti-oxidation engine performance -1) of the proper coercive force about the obtained pulverized coal was 53%, the proper coercive force when considering as a Plastic solid was 9.5kOe(s), and residual magnetic flux densities were 7.6kG(s).

Sm10.6Fe67.3In5.1 N15.2H0.5O1.3 [ with a particle size of about 7 micrometers ] obtained in the <example 3 of comparison> example 2 After carrying out magnetic field shaping of the fine particles of a presentation on condition that 2 ton/cm<sup>2</sup> and 15kOe, it heat-treated on 1100 degrees C and the conditions of 1 hour under argon atmosphere. The proper coercive force of the Plastic solid of Ushiro who quenched this was 0.1 or less kOes. The proper coercive force of the fine particles which pulverized this Plastic solid to about 7 micrometers again was 0.1 or less kOes.

[0059] In addition, as a result of analyzing the crystal structure of this ingredient according to an X diffraction, the diffraction line corresponding to alpha-iron and nitriding iron was mainly detected.

[0060]

[Effect of the Invention] As explained above, high magnetic properties can be given [ specify / \*\*\*\*\* which uses R Fe, and N as a principal component for the crystal structure of the polycrystal which makes the main phase of said alloy, or / specifying the presentation of each component element in a R-Fe-M-N system magnetic material according to claim 1, and / hexagonal ] to a R-Fe-M-N system magnetic material.

[0061] Moreover, the mean distance between the crystal grain in this polycrystal is 0.01-3 micrometers, and oxidation resistance can be made very high by considering as the microstructure to which the phase which makes said M component a subject exists between crystal grain. Consequently, the rare earth-Fe-M-N system magnetic material having high magnetic properties and the outstanding oxidation resistance can be offered.

[0062] According to claim 2, the Curie point and magnetization go up and the magnetic material by which the oxidation-resistant nearby improvement was carried out is obtained. While the main phase is \*\*\*\*\* or the hexagonal polycrystal which uses said R and Fe as a principal component according to claim 3 The R-Fe-M system alloy which the mean distance between crystal grain is 0.01-3 micrometers, and has the microstructure to which the phase which makes said M component a subject exists between crystal grain under the ambient atmosphere which contains a kind at least among nitrogen gas and ammonia gas By carrying out nitriding treatment on 200-650-degree C temperature conditions, the rare earth-Fe-M-N system magnetic material having high magnetic properties and the outstanding oxidation resistance is obtained.

---

[Translation done.]